



DEGRADAÇÃO DE EFLUENTES DE CURTUME POR PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO COM DIFERENTES ELETRODOS: UMA AVALIAÇÃO CINÉTICA

*Sandro Marmitt, Heloisa Machry, Cesar Müller, Claus Haetinger, Simone Stülp**

Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Desenvolvimento, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Centro Universitário UNIVATES, Lajeado, RS, Brasil

*E-mail: stulp@univates.br

Recebido em 09/04/2013

Aceito em 25/04/2013

RESUMO

Neste trabalho analisou-se a degradação fotoeletroquímica de efluentes de curtume. Os experimentos de fotoeletrodegradação foram realizados por meio da incidência de radiação UV (lâmpada de mercúrio – 125 W), com aplicação de potencial controlado, com eletrodos de Ti/Pt e Ti/(70TiO₂/30RuO₂), em compartimento contendo o efluente. O tratamento fotoeletroquímico, com a utilização de eletrodos de Ti/(70TiO₂/30RuO₂), reduziu em 29,5% a coloração do efluente de curtume, e em 48,9% a matéria orgânica (DQO) presente no efluente estudado.

Palavras-chave: curtume, corante azo, degradação fotoeletroquímica, modelagem matemática, cinética.

1 Introdução

Os efluentes provenientes da indústria de curtimento possuem forte coloração e alta toxicidade [1], por possuírem baixa biodegradabilidade devido às grandes quantidades de matéria orgânica presente, bem como devido aos íons cromo provenientes do processo de curtimento do couro [2]. Por isso, é indesejável o contato desses efluentes com os diversos sistemas ambientais.

No tratamento desses efluentes são utilizados diversos processos, podendo ser citados estudos realizados com fungos [3], troca iônica [4], sistemas anaeróbicos [5] e lodos ativados [6].

Há porém, tratamentos alternativos a esses, que possuem a vantagem de não gerar lodo ao final do processo, destacando-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs) [7-8], que estão baseados na geração de espécies extremamente oxidantes, que agem na degradação da matéria orgânica e descoloração do efluente, podendo chegar à mineralização completa de sistemas [9]. Diversos estudos têm sido realizados, tendo como foco a degradação e por base metálica, geralmente de Ti, sobre a qual é depositada, por diferentes processos, uma camada constituída por uma mistura de óxidos metálicos. Essa mistura é racionalizada de modo a conferir propriedades catalíticas (RuO₂, IrO₂) e estabilidade mecânica e dimensional (TiO₂, Ta₂O₅) [21].

Se o óxido semicondutor presente no ADE for fotoativo, quando exposto à radiação UV (processo fotoquímico), pode atuar como fotossensibilizador, auxiliando na degradação oxidativa de compostos orgânicos [22], pois a absorção de fótons com energia superior a sua energia de “bandgap” leva-o a um estado eletronicamente excitado, o que resulta na formação de um par elétron-lacuna (e⁻, h⁺) [23-25]. Enquanto os elétrons fotogerados

o tratamento de diferentes tipos de efluentes, podendo-se destacar a degradação de corantes têxteis [10] e de efluentes tóxicos [11], contendo, por exemplo, pesticidas em sua constituição [12-13]. Dentre os POAs pode-se destacar o processo fotoeletroquímico [14], que consiste na aplicação de potencial ou corrente controlada no sistema, por meio da utilização de eletrodos estáveis e incidência de radiação Ultravioleta sobre os sistemas.

A escolha do ânodo a ser utilizado no processo eletrolítico depende de sua aplicação, podendo ser desde eletrodos que apresentem baixo sobrepotencial até eletrodos que apresentem alto sobrepotencial em relação ao potencial termodinâmico para a reação de evolução de oxigênio [15-16]. Além disso, o tipo de espécie orgânica a ser degradada é fundamental na escolha do eletrodo [17].

O uso dos ânodos dimensionalmente estáveis (ADE® ou DSA®, sigla inglesa) tem sido amplamente reportado na degradação eletroquímica e fotoeletroquímica de compostos orgânicos, como, por exemplo, corantes reativos [18-20]. Os ADEs apresentam morfologia e microestrutura porosa e são constituídos, em sua maioria,

podem reagir com compostos orgânicos produzindo compostos reduzidos, as lacunas geradas fotoquimicamente podem oxidar os compostos orgânicos ou dar origem a espécies altamente oxidantes do tipo radicais hidroxila (OH•) [26].

Similarmente, na eletroxidação, o substrato é oxidado diretamente na superfície do eletrodo quando há a transferência direta de elétrons na reação ou a atuação dos radicais adsorvidos em sua superfície. Porém, também pode ser oxidado indiretamente pelas espécies eletrogeradas [27].

A combinação do processo fotoquímico com o eletroquímico (processo fotoeletroquímico) conduz a um aumento do número de radicais hidroxilas adsorvidos na superfície do eletrodo, gerados tanto eletroquímica quanto fotoquimicamente, o que tem demonstrado um efeito sinérgico na degradação de compostos orgânicos, sendo as velocidades de degradação até uma ordem de grandeza maior em comparação à soma da aplicação dos processos separadamente [23].

Os corantes azo (N=N) [28] têm sido amplamente utilizados nos processos de curtimento de couros, bem como nas indústrias de alimentos, farmacêuticas, e de têxteis para intensificar a coloração dos seus produtos, tornando-os mais atrativos visualmente.

Esses corantes possuem baixa degradabilidade frente aos métodos tradicionais utilizados em seus tratamentos, levando ao descarte de efluentes com índices de coloração em desconformidade com a legislação vigente. Por esse motivo, este trabalho apresenta o estudo da degradação fotoeletroquímica de efluentes de curtume, composto por uma mistura de corantes, tais como o vermelho ácido 8 e Direct Black 38, ambos corantes azo; de aditivos, dispersantes e metais pesados, tais como, cromo hexavalente (Cr^{6+}) e cromo trivalente (Cr^{3+}), utilizando eletrodos de Ti/Pt e $\text{Ti}/(70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2)$. Na Figura 1 tem-se a estrutura de um dos corante presentes no efluente estudado, o corante vermelho ácido 8.

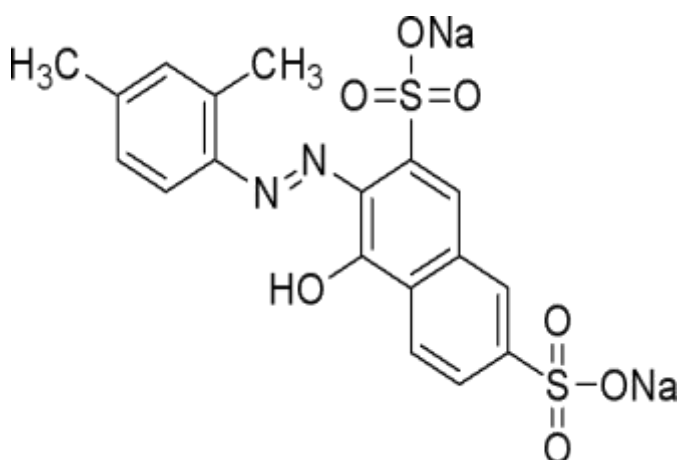


Figura 1 – Fórmula estrutural do corante vermelho ácido 8.

2 Parte Experimental

2.1 Reagentes

Neste estudo foram utilizados efluentes de uma indústria de curtimento de peles. As coletas das amostras foram bimestrais. A constituição do efluente bruto compreende concentrações elevadas de matéria orgânica, aditivos, dispersantes, corantes sintéticos (por exemplo, corante vermelho ácido 8), cromo hexavalente, dentre outros.

Os recipientes de coleta foram frascos de vidro âmbar de 1L, e as amostras foram conservadas sob refrigeração em

temperatura aproximada de 4°C, sendo retiradas alíquotas em quantidades necessárias para a realização das análises. As análises foram todas realizadas em triplicata [29].

2.2 Reator

Foi montado um reator para tratamento fotoeletroquímico de bancada [30-31], no Núcleo de Eletrofotocatalítica e Materiais Poliméricos – NEMP/UNIVATES. Em seu interior incidiu-se radiação UV sobre a amostra por um tempo de duas horas, com uma lâmpada de vapor de mercúrio Osram HQL 125 W (alta pressão – fluxo luminoso de 6300 lm), cuja cobertura original foi previamente removida. O seu espectro de emissão possui várias bandas alargadas na região UV, sendo os picos em 436 e 546 nm os mais intensos [32]. Utilizaram-se uma célula eletroquímica de quartzo e eletrodos de titânio platinizado (17 cm²) ou eletrodos ADE - Denora® de titânio revestido com 70 $\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$ (11,2 cm²) para aplicação de potencial controlado (3 V), com o auxílio de uma fonte de tensão CIDPE EQ030, a corrente medida no sistema foi em torno de 23mA.cm⁻². Os eletrodos (cátodo e ânodo) foram dispostos na célula eletroquímica de forma paralela, e a distância ânodo/cátodo foi de 40 mm. A incidência de radiação UV foi feita de maneira direta, tendo a distância lâmpada/célula eletroquímica sido de 150 mm. A temperatura do sistema de fotoeletrooxidação permaneceu em torno de 50 °C durante a realização dos experimentos.

2.3 Análises

Foram realizadas as análises das seguintes variáveis analíticas: Demanda Química de Oxigênio - DQO, Sólidos Totais e Teor de Óleos e Graxas. Todas as determinações analíticas seguiram procedimentos padrões descritos no Standard Methods [33].

A degradação fotoeletroquímica foi acompanhada por espectrofotometria UV-visível (Perkin Elmer Lambda 25 UV/Vis Spectrometer) no comprimento de onda de 260 nm, que indica a presença de carbono orgânico aromático [34]. Todos os ensaios foram feitos em triplicata. As medições de absorbância da solução (efluente) foram realizadas a cada 20 minutos.

2.4 Modelagem Matemática

Na avaliação da modelagem matemática, no estudo cinético, utilizaram-se o software Origin® e o software Labfit [35].

3 Resultados e discussões

A Figura 2 foi obtida a partir da avaliação da diminuição relativa da absorbância do efluente em função do tempo em minutos ($\text{Abs}_t/\text{Abs}_0$ versus tempo) do processo fotoeletroquímico, para eletrodos de Ti/Pt e $\text{Ti}/(70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2)$, onde Abs_0 representa a absorbância no instante $t = 0$, enquanto Abs_t indica a absorbância no instante t arbitrário.

Avaliando a Figura 2 pode-se verificar que ocorre decréscimo da coloração do efluente no decorrer do tempo de degradação e que, a partir de 90 minutos, há a tendência de estabilização do sistema. O decréscimo de coloração para eletrodos de Ti/(70TiO₂/30RuO₂) foi de 29,5%, e para eletrodos de Ti/Pt foi de 16%.

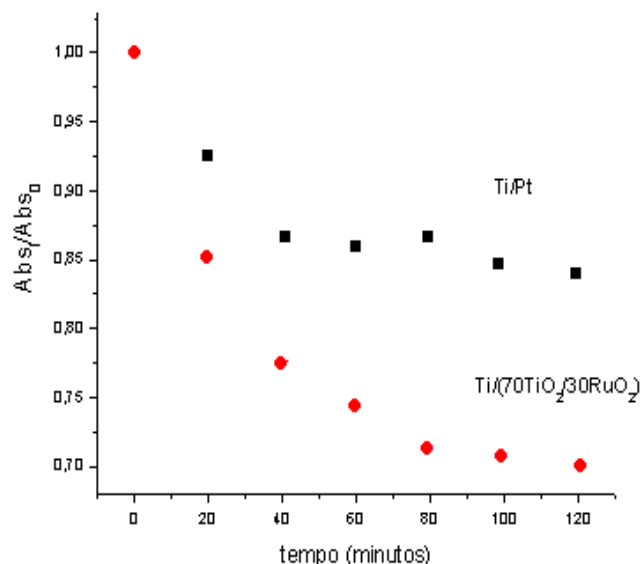


Figura 2 – Degradação do efluente de curtume por processo fotoeletroquímico, com eletrodos de Ti/Pt (●) e eletrodos de Ti/(70TiO₂/30RuO₂) (■).

Para uma interpretação quantitativa dos resultados obtidos, foi estabelecido um estudo do modelo cinético para eletrodos de Ti/(70TiO₂/30RuO₂) e titânio platinizado, respectivamente.

Quando as reações ocorridas em um determinado sistema seguem uma cinética de primeira ordem, $\ln(Abs_t/Abs_0)$ versus tempo, deve ter um comportamento linear. Ao realizar este estudo verificou-se que o coeficiente R para o sistema estudado (eletrodos de Ti/(70TiO₂/30RuO₂)) ficou em torno de $R = -0,90457$, demonstrando que não há um comportamento linear neste sistema. Por outro lado, quando os sistemas seguem cinética de segunda ordem, $1/A_t$ versus t , onde A_t representa a absorvância normalizada do sistema, deve representar uma reta. Neste sistema, valendo-se dos softwares Origin® e Labfit, encontraram-se os coeficientes $a = 0,00329$ e $b = 1,09232$, indicando que o ajuste matemático dado por $y = 0,00329x + 1,09232$ apresentou um coeficiente de correlação de Pearson $R = 0,92155$, concluindo-se que o modelo utilizado ainda não é adequado para o eletrodo Ti/(70TiO₂/30RuO₂). Pela complexidade da solução estudada, segundo Atkins [36], pode-se ter uma reação de pseudo-primeira ordem em relação ao decréscimo de Absorvância, e neste caso, há uma constante k' , que engloba a constante k , que representa a declividade da reta, sendo o coeficiente “a” da equação da reta, indicando a velocidade da reação de degradação (constante cinética).

Para o sistema Ti/(70TiO₂/30RuO₂), a equação que representa a curva exponencial (Figura 2) é dada por: $y = 0,30055 \cdot \exp^{(-x/30,1025)} + 0,69878$, com $R = 0,99852$, indicando que há um comportamento exponencial, característico de sistemas de primeira ordem, porém com um resíduo na equação (y_0) igual a 0,69878. Descontando-se esta constante (y_0) dos valores de y deste sistema, ou seja, dos valores de absorvância, novamente avaliou-se o $\ln(Abs_t/Abs_0)$ versus tempo. Neste caso, obteve-se $y = -0,03375x - 1,19304$, com $R = 0,99368$, indicando que este sistema, portanto, segue uma cinética de pseudoprimeira ordem pela linearidade obtida (Figura 3), concordante com resultados de outros sistemas de tratamento de efluentes por POAs [10].

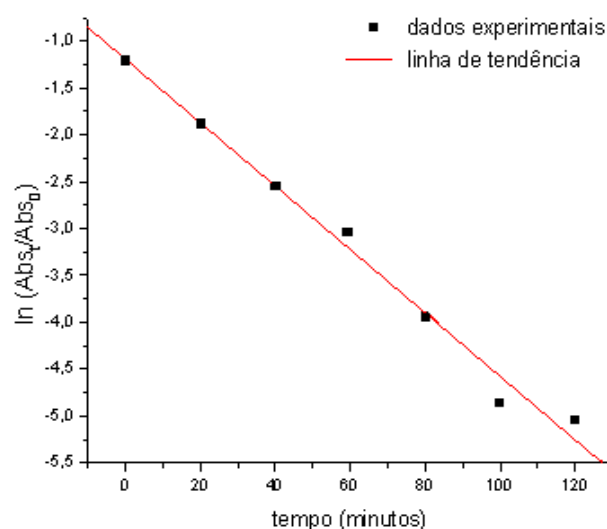


Figura 3 – Dados experimentais e linha de tendência de $\ln(Abs_t/Abs_0)$ versus tempo, para eletrodos de Ti/(70TiO₂/30RuO₂), avaliação de pseudoprimeira ordem.

Analogamente, para o caso do eletrodo de titânio platinizado, concluiu-se que o modelo hiperbólico não é adequado a este sistema ($y = 0,00138x + 1,05178$ e $R = 0,86595$), indicando que não se tratam de reações de segunda ordem. Já na avaliação de primeira ordem do sistema em estudo, esta também não se mostrou adequada já que, com a aplicação de $\ln(Abs_t/Abs_0)$ versus tempo, obteve-se como equação da reta, $y = -0,04953 - 0,00125x$ com $R = -0,85828$, indicando, também, um sistema não linear.

A partir do modelo de cinética de pseudoprimeira ordem, obtiveram-se os valores apresentados abaixo: coeficientes $a = -0,03965$ e $b = -1,84674$, indicando que o ajuste matemático dado por $y = -0,03965x - 1,84674$ apresentou coeficiente de correlação de Pearson $R = 0,92451$ (Figura 4), indicando que dos três modelos cinéticos avaliados (segunda ordem, primeira ordem e pseudoprimeira ordem), este é o que melhor se adequa ao sistema em estudo. O baixo valor de R, para eletrodos de Ti/Pt, pode ser devido à baixa eficiência deste sistema, indicando dificuldades de degradação dos efluentes de curtume com a utilização desse eletrodo.

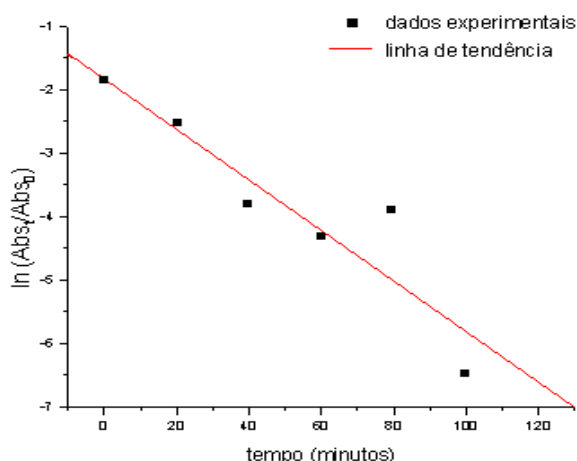


Figura 4 – Dados experimentais e linha de tendência de $\ln(Abs_t/Abs_0)$ versus tempo, para eletrodos de Ti/Pt, avaliação de pseudoprimeira ordem.

Os resultados apresentados comprovam o comportamento exponencial dos sistemas de fotoeletrooxidação de efluentes de curtume, indicando que a cinética envolvida é de pseudoprimeira ordem [36]. Esse comportamento cinético pode indicar a existência de mistura de moléculas, sendo este comportamento confirmado pelo tipo de solução estudada, que são os efluentes de curtumes. Da mesma forma, pode indicar a necessidade de utilização de lâmpadas mais potentes.

Essa hipótese é confirmada pela avaliação dos valores de DQO, teor de óleos e graxas e Sólidos Totais (ST) dos efluentes de curtume, apresentados na sequência do trabalho, em termos percentuais de decréscimo desses valores.

O percentual de diminuição da DQO utilizando o eletrodo de Ti/Pt é de 37,7% e para eletrodos de $Ti/(70TiO_2/30RuO_2)$, de 48,4%. Cabe ainda mencionar que, nos experimentos realizados, existiu uma tendência de aumento da condutividade do sistema. No efluente bruto a condutividade é em torno de 640 mS cm^{-1} , podendo indicar, desta forma a degradação das espécies presentes no efluente. Da mesma forma, os valores de pH apresentaram a tendência de pequeno decréscimo, ficando em valores levemente ácidos. Além disso, é importante destacar que a água utilizada no processo de curtimento de couros possuía valores de DQO da ordem de $0,7\text{ mg L}^{-1}$ de O_2 e pH em torno de 7,5.

Comparando-se esses resultados com níveis de descarte permitidos por normativas e resoluções [37-38], destaca-se que, para corantes artificiais, estes devem estar virtualmente ausentes. Segundo as resoluções, o efluente não deve conferir mudança de coloração acentuada ao corpo receptor, no ponto de lançamento, e os níveis de DQO variam de 160 a 450 mg L^{-1} , dependendo da vazão (m^3/dia) do efluente lançado no corpo receptor [37-39]. O tratamento fotoeletroquímico utilizando eletrodos de Ti/Pt não atendeu aos limites de DQO estabelecidos por legislações ambientais, enquanto o tratamento com eletrodos de

$Ti/(70TiO_2/30RuO_2)$ diminuiu a DQO do efluente para $445,8\text{ mg L}^{-1}$, sendo este valor permitido por legislação para descarte.

Na determinação de óleos e graxas, o decréscimo percentual após tratamento fotoeletroquímico utilizando eletrodos de Ti/Pt foi de 65,7% e para eletrodos de $Ti/(70TiO_2/30RuO_2)$, de 72,8%. Na análise de sólidos totais dissolvidos, após tratamento fotoeletroquímico com eletrodos de Ti/Pt, a diminuição atingiu 55,5%, e para eletrodos de $Ti/(70TiO_2/30RuO_2)$, de 64,3%, e igualmente demonstram a maior eficiência dos eletrodos de titânio/rutênio.

Em pesquisas realizadas no NEMP/UNIVATES, igualmente com efluentes de curtume, verificou-se que com lâmpadas de 400 W em células de degradação de 5 L, conforme metodologia descrita em artigo publicado anteriormente [30], obteve-se o decréscimo de 62% da coloração do efluente e de 70,14% da DQO do sistema, apresentando, neste caso, comportamento cinético de primeira ordem, confirmando a hipótese de que o comportamento cinético de pseudoprimeira ordem se dá pela complexidade da matriz e necessidade de fonte de irradiação de maior potência.

Na determinação da eficiência energética dos processos fotoeletroquímicos estudados, utilizou-se o modelo descrito na literatura [40]. Para eletrodos de $Ti/(70TiO_2/30RuO_2)$, a eficiência energética foi de $4378,28\text{ kWh m}^{-3}$, e, para eletrodos de Ti/Pt, $6127,45\text{ kWh m}^{-3}$, confirmando a maior eficiência de eletrodos $Ti/(70TiO_2/30RuO_2)$ em relação aos de titânio platinizado na degradação da matéria orgânica presente nos efluentes de curtume estudados.

Sugere-se que, após o tratamento fotoeletroquímico, os efluentes de curtume possam ser encaminhados para tratamentos, como, por exemplo, a eletrodialise, com o intuito de retirada dos metais neles presentes [41].

Cabe salientar ainda que este processo de degradação pode ser enquadrado como tecnologia limpa, já que após a sua aplicação a água tratada pode retornar ao processo industrial de curtimento de couro.

4 Conclusões

Pelos resultados obtidos pôde-se verificar a eficiência do processo fotoeletroquímico no tratamento (degradação) de efluentes de curtume que possuem corantes azo e matéria orgânica em sua composição. A aplicação do tratamento fotoeletroquímico com a utilização de eletrodos reduziu em 29,5% a coloração do efluente de curtume e em 48,9% a matéria orgânica presente no efluente estudado, com consumo energético de $4378,28\text{ kWh m}^{-3}$. A degradação do processo seguiu um comportamento cinético de pseudoprimeira ordem, comprovado tanto de forma experimental quanto matematicamente. Na continuidade do trabalho pretende-se estudar a degradação do efluente de curtume em escalas maiores e a utilização de lâmpadas de irradiação UV de diferentes potências.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Centro Universitário UNIVATES pelo suporte financeiro e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (Fapergs – nº do processo 0608250) pela bolsa concedida.

PHOTOELECTROCHEMICAL DEGRADATION OF TANNERY WASTEWATER WITH DIFFERENT ELECTRODES: KINETIC EVALUATION

ABSTRACT: The aim of this work was analyze the photoelectrochemical degradation of tannery wastewater. The photoelectrochemical experiments were accomplished by the incidence of the radiation of an UV lamp (a 125 W mercury lamp was used) under a controlled potential, evaluating the performance of Ti/Pt or a Ti/(70TiO₂/30RuO₂) electrodes, in a compartment containing the wastewater. In the experiments where the Ti/(70TiO₂/30RuO₂) electrode was utilized, a reduction of 29.5 % of the color and 48.9 % of the organic matter (DQO) was observed for the wastewater studied.

Keywords: industry, waste, recycling, surfactants, emulsions, corrosion.

Referências

- [1] PAGANO, G.; CASTELLO, G.; GALLO, M.; BORRIELLO, I.; GUIDA, M.; Dose-Response, v. 6, n. 4, p.383–396, **2008**.
- [2] FADALI, O. A.; MAGDY, Y. H.; DAIFULLAH, A. A. M.; EBRAHIEM, E. E.; NASSAR, M. M.; Journal of Environmental Science and Health Part A—Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, v. A39, n. 2, p. 465–472, **2004**.
- [3] MORALES-BARRERA, L.; CRISTIANI-URBINA, E.; Water Air Soil Pollut v.187, n. 1, p.327–336, **2008**.
- [4] KABIR, G.; OGBEIDE, S.E.; International Journal of Environmental Research, v. 2, n. 4, p. 377-384, **2008**.
- [5] MWINYIHUJA, M.; Research Journal of Environmental Toxicology, v. 1, n. 4, p. 167-175, **2007**.
- [6] DIZDAROGLU-RISVANOGLU, G. X. KARAHAN, X. Z. COKGOR, E. U. ORHON, D. VAN LOOSDRECHT, M. Journal of Environmental Science and Health Part A v. 42, n. 14, p. 2159–2166, **2007**.
- [7] FORTI, J. C.; VENÂNCIO, C. E.; LANZA, M. R. V.; BERTAZZOLI, R.; Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 19, n. 4, p. 643-650, **2008**.
- [8] PASCOAL, S. A.; LIMA, C. A. P.; SOUSA, J. T.; LIMA, G. G. C.; VIEIRA, F. F.; Química Nova, v. 30, n. 5, p. 1082-1087, **2007**.
- [9] PUZENAT, E.; LACHHEB, H.; KARKMAZ, M.; HOUAS, A.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. M.; International Journal of Photoenergy, v. 5, n. 2, p.51-58, **2003**.
- [10] SALGADO, B. C. B.; Nogueira, M. I. C.; Rodrigues, K. A.; Sampaio, G. M. M. S.; Buarque, H. L. B.; Araújo, R. S.; Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 14, n. 1, p.1-8, **2009**.
- [11] SUN, H.; BAI, Y.; LIU, H.; JIN, W.; XU, N.; Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 201, n. 1, p. 15-22, **2009**.
- [12] TEIXEIRA, S. C. G.; CANELA, M. C.; Química Nova, v. 30, n. 8, p. 1830-1834, **2007**.
- [13] STÜLP, S.; SILVA, C. P.; MARMITT, S.; Revista Liberato, v. 9, n. 12, p. 7-12, **2008**.
- [14] PASCHOAL, F.M.M.; ANDERSON, M.A.; ZANONI, V.B.; Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 19, n. 4, p. 803-810, **2008**.
- [15] MOTHEO, A.J.; GONZALEZ, E. R.; TREMILOSI-FILHO, G.; OLIVI, P.; ANDRADE, A. R.; KOKOH, B.; LÉGER, J.; BELGSIR, E. M.; LAMY, C.; Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 11, n. 1, p. 16–21, **2000**.
- [16] ANDRADE, L.S.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R.; Química Nova, v. 27, n. 6, p. 866 – 872, **2004**.
- [17] MALPASS, G.R.P.; MOTHEO, A.J. Screening Process for Activity Detremination of Conductive Oxide Electrodes for Organic Oxidation. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 19, n. 4, p. 672-678, **2008**.
- [18] PELEGRINI, R.T.; Freire, R. S.; Duran, N.; Bertazzoli, R.; Environmental Science and Technology, v. 35, n. 13, p. 2849 – 2853, **2001**.
- [19] FUKUNAGA, M. T. Estudo da Degradação de Efluentes Aquosos Derivados da Indústria Produtora de Fenol através de Eletrólise Foto-Assistida, Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp, **2003**.
- [20] TAUCHERT, E.; PERALTA-ZAMORA, P.; Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 9, n. 3, p. 197 – 201, **2004**.
- [21] CARVALHO, L. A.; ANDRADE, A. R.; BUENO, P. R.; Química Nova, v. 29, n. 4, p. 796 – 804, **2006**.
- [22] PALOMBARI, R.; RANCHELLA M.; ROL C.; SEBASTIANI G.V.; Solar Energy Materials & Solar Cells v. 71, n. 3, p. 359 – 368, **2002**.
- [23] BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R.; Química Nova, v. 25, n. 3, p. 477 – 482, **2002**.
- [24] KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N.; Química Nova, v. 25, n. 1, p. 78 – 82, **2002**.
- [25] LONGO, C.; DE PAOLI, M.-A.; Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 14, n. 6, p. 889 – 901, **2003**.
- [26] CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J.; Química Nova, v. 29, n. 5, p. 983 – 989, **2006**.
- [27] LIMA, L.; PERALTA-ZAMORA, P.; SALES, L. H. M. Avaliação do Processo Fotoeletroquímico na Degradação de Corantes Reativos, In: VI SIMPÓSIO ÍTALO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 2002.
- [28] ARAÚJO, F.V.F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C.; Química Nova, v. 29, n. 1, p. 11 – 14, **2006**.
- [29] RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C.; Química Nova, v. 27, n. 5, p. 771 – 780, **2004**.
- [30] SILVA, C. P.; MARMITT, S.; HAETINGER, C.; STÜLP, S.; WSEAS Transactions on Systems, v. 7, n. 9, p. 793 – 803, **2008**.
- [31] SILVA, C. P.; MARMITT, S.; HAETINGER, C.; STÜLP, S.; Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 13, n. 1, p. 73 – 77, **2008**.
- [32] CAVICCHIOLI, A.; GUTZ, I. G. R.; Química Nova, v. 26, n. 6, p. 913 – 921, **2003**.
- [33] APHA. American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21 st Ed., USA, Ed. American Public Health Association, **2005**.
- [34] SOUZA, J.B.; DANIEL, L.A.; Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 10, n. 2, p. 111 – 117, **2005**.

[35] SILVA, W. P.; SILVA, C. M. D. P. S.; CAVALCANTI, C. G.B.; SILVA, D. D.P.S.; SOARES, I.; OLIVEIRA, J. A.S.; SILVA, C. D.P.S.; Revista Brasileira de Ensino de Física v. 26, n. 4, p. 419-427, **2004**.

[36] ATKINS, P.W. Physical Chemistry, Oxford, 3rd edn, **1988**. 857 p.

[37] <http://www.fepam.rs.gov.br>, acessado em setembro de **2012**.

[38] <http://www.fepam.rs.gov.br>, acessado em setembro de **2012**.

[39] SOBRINHO, P.A.; TUNUSSI, J.L. Tratamento de Efluentes de Indústria Têxtil contendo Corantes Azo, uso de Reator UASB e Lodo Ativado para Remoção de Cor e Nitrificação. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, **2003**.

[40] BOLTON, J. R.; BIRCHER, K. G.; TUMAS, W.; TOLMAN, C. A.; Pure and Applied Chemistry, v. 73, n. 4, p. 627 – 637, **2001**.

[41] RODRIGUES, M.A.S. AMADO, F.D.R.; XAVIER, J.L.N.; STREIT, K.F.; BERNARDES, A.M.; FERREIRA, J.Z.; Journal of Cleaner Production, v. 16, n. 5, p. 605-611, **2008**.